

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-029022

(43)Date of publication of application : 05.02.1993

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02

---

(21)Application number : 03-203778

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1991

(72)Inventor : OKI NAOHIKO  
NOGUCHI MINORU  
DEMACHI ATSUSHI  
MIYASHITA KOICHI  
SATO KENJI

---

## (54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a lithium secondary battery-positive electrode by which a thin type battery having a large area can be realized and which has an excellent capacity and cycle stability.

**CONSTITUTION:** Vanadium pentoxide is used as a positive electrode active material, and acetylene black is used as an electric conductive agent, and polyvinyl butyral is used as a binder. These materials are dispersed by using alcoholic solution of the vanadium pentoxide so as to be formed in slurry, and after its slurry is casted on a SUS foil in a sheet shape by means of a doctor blade method, it is dried up, and is made into a porous body, so that a positive electrode having thickness of 100-200  $\mu$  m can be obtained.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-29022

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z	8939-4K		
4/02	C	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-203778

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 沖 尚彦

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72)発明者 野口 実

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72)発明者 出町 敦

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

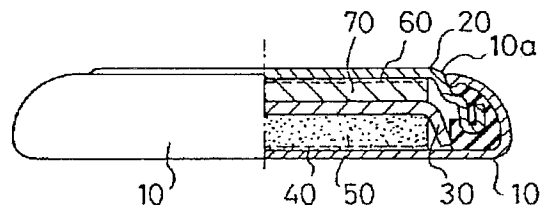
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 薄型大面積化を図ることができ、容量およびサイクル安定性に優れたリチウム二次電池用正極の製造方法を提供すること。

【構成】 正極活物質として五酸化バナジウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリビニルブチラールを用い、これらの物質を五酸化バナジウムのアルコール溶液を用いて分散させてスラリーとし、そのスラリーをドクターブレード法によりSUSホイル上にシート状にキャストした後、乾燥させて多孔化し、100～200 $\mu$ mの厚さの正極を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、導電剤およびバインダーを、五酸化バナジウムのアルコール溶液を分散媒に用いて分散させてスラリーを作製し、このスラリーをシート状にキャスト後、乾燥させ多孔化することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項2】 分散させるに際し、分散過程の一部に超音波を用いる請求項1記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項3】 キャストがドクターブレード法を用いるものである請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に用いられる正極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池に用いられる正極として、例えば二酸化マンガン、五酸化バナジウムまたは硫化チタンなどの正極活物質からなるものがある。また、これらの正極活物質は、導電性のない例えばテフロン（ポリテトラフルオロエチレン）などの有機バインダーを介して肉厚の円板形に固めて正極となし、この正極を例えばボタン形の正極ケース内に正極集電体を介して載置状態で収納して使用している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の正極の製造方法では、肉厚に固めて圧粉体としているために分厚い正極しか得られず薄型大面積化が困難であった。

【0004】本発明は、このような実情に鑑みなされたもので、薄型大面積の正極が作製でき、内部抵抗の低下を図ることができ、かつ多孔化による電解液の浸透が容易になるために利用率および出力の向上した電池を得ることができるリチウム二次電池用正極の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極活物質、導電剤およびバインダーを、五酸化バナジウムのアルコール溶液を分散媒に用いて分散させてスラリーを作製し、このスラリーをシート状にキャスト後、乾燥させ多孔化することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明において用いることのできる正極活物質としては、五酸化バナジウム、マンガン、コバルト、クロム、モリブデン、タングステンなどの単独または複合化した金属酸化物あるいは硫化物が挙げられる。

【0007】この正極活物質は、例えば炭酸リチウム、酸化マンガンおよび／または酸化コバルトなどの金属酸化物中にエタノールなどの有機溶媒を加えて、ボールミルなどの粉碎手段で粉碎し、乾燥後、酸素雰囲気下で温

度750～950℃で2～6時間程度焼成し、さらに前記有機溶媒を加えてボールミルで粉碎し、乾燥することによって製造することができる。

【0008】また、導電剤としては、アセチレンブラックなどのカーボンブラックを挙げることができる。これらの導電剤の使用量は、正極活物質100重量部に対し、2～40重量部が好ましく、さらに好ましくは6～20重量部である。導電剤の使用量が2重量部未満では導電効果がなく、一方40重量部を超えると重量効率上好ましくない。

【0009】さらに、バインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられ、アルコールに可溶で電解質に不溶な高分子化合物を用いることができる。バインダーの使用量は、正極活物質100重量部に対して2～40重量部が好ましく、さらに好ましくは6～16重量部である。バインダーの量が2重量部未満では接着効果がなく、一方40重量部を超えると重量効率上好ましくない。

【0010】本発明の製造方法において、スラリー中には、分散剤、可塑剤、消泡剤など一般に使用される添加剤を使用することもできる。分散剤を用いる場合、その量は正極活物質100重量部に対し、0.02～10重量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～2重量部である。分散剤の量が0.02重量部未満では分散効果が充分でなく、10重量部を超えると重量効率上好ましくない。また、可塑剤の量は正極活物質100重量部に対し、0.2～20重量部が好ましく、さらに好ましくは10～16重量部である。可塑剤の量が0.2重量部未満では柔軟性に欠け、一方20重量部を超えると重量効率上好ましくない。

【0011】本発明においては、正極活物質、導電剤、バインダーおよび必要により他の添加剤を分散させるにあたって、五酸化バナジウムのアルコール溶液を分散媒として用いることが必要である。これは、この溶液の分散性が非常によいためで、単なるアルコールでは分散性が悪く、正極を電池として用いた場合、サイクル安定性が悪くなってしまうためである。

【0012】分散媒として用いる五酸化バナジウムのアルコール溶液の量は、正極活物質100重量部に対して、100～400重量部が好ましく、さらに好ましくは160～300重量部である。この範囲で用いると、スラリーの粘度が好ましいものとなる。また、アルコール中の五酸化バナジウムの濃度は、1～5モル%が好ましく、さらに好ましくは2～3モル%である。五酸化バナジウムの濃度が1モル%未満では、五酸化バナジウム超微粒子が少なく、リチウムイオンの拡散が悪くなる。一方、5モル%を超えると、五酸化バナジウムの溶解性が悪く好ましくない。

【0013】アルコールとしては、イソブチルアルコー

ル、ベンジルアルコールなどを用いることができ、これらは単独または混合して用いることができる。

【0014】スラリーを作製するにあたっては、どのように行ってもよいが、バインダーをあらかじめアルコールなどの有機溶媒で溶解した溶液として使用してもよい。この場合、有機溶媒の量は、正極活物質100重量部に対して、20~200重量部が好ましく、さらに好ましくは60~120重量部であり、この範囲で使用する好ましい粘度となる。また、バインダー溶液の量としては、正極活物質100重量部に対して、100~400重量部、さらには160~300重量部が好ましく、この範囲であればスラリーの粘度が好ましいものとなる。

【0015】このようにして得たバインダー溶液に、あらかじめ作製した五酸化バナジウムのアルコール溶液、導電剤、分散剤、可塑性などを添加し、分散させた後、正極活物質を添加してさらに分散させることが好ましいがこの方法に限られるものではない。

【0016】分散させるにあたっては、その過程の一部に超音波を用いることが好ましい。この場合、超音波処理の時間は5~60分が好ましく、さらに好ましくは5~20分である。5分未満では分散が悪く、一方60分を超えると導電剤であるカーボンブラックの構造の破壊が起き導電性が低下して好ましくない。超音波分散によりカーボンブラックの分散が良くなる。

【0017】分散方法の具体例を挙げると、例えば前記超音波処理後、さらにミキサーで5~30分、好ましくは10~20分混合し、その後ボールミルで10~100時間、好ましくは20~30時間混合すれば、混合、粉碎の均一なスラリーが得られる。ミキサーによる混合時間が5分未満であると混合が充分でなく、またボールミルによる混合も20時間未満では混合粉末が均一となりにくい。いずれの場合も上記時間を超えて混合しても差はでない。

【0018】前記のようにして得られたスラリーを、例えばSUS製の導電性基板上にシート上にキャストし、乾燥させ多孔化して正極を製造する。キャスト法としては、ドクターブレード法、スリップキャスト法、スクリーン印刷法などの公知の方法によることができるが、ドクターブレード法によると厚さが均一で大面積化が容易であり好ましい。この際、ドクターブレード装置の第1ギャップの高さは100~2,000 $\mu\text{m}$ が好ましい。さらに好ましくは500~1,500 $\mu\text{m}$ である。また、第2ギャップの高さは50~1,500 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは300~800 $\mu\text{m}$ である。このような範囲の高さにすれば好ましい厚みのシートを得ることができる。

【0019】また、乾燥は、好ましくは室温~300℃、さらに好ましくは50~150℃で行う。乾燥時間は、好ましくは30分~24時間、さらに好ましくは1

~5時間である。この乾燥は、シートが熱による劣化を受けない温度および時間範囲で乾燥させることが好ましい。かくて、このようにして得られる正極は、この乾燥によって溶剤が除去されることによって、多孔化されるため電解液の浸透が容易となる。

【0020】このようにして得られたシートの乾燥後の厚みは5~1,000 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは50~200 $\mu\text{m}$ である。シートの厚みが5 $\mu\text{m}$ 未満では重量効率上容量が低下し、一方1,000 $\mu\text{m}$ を超えると利用率の向上、出力の向上効果がなくなり好ましくない。

【0021】本発明の正極を使用したリチウム二次電池を図面を参照してさらに詳細に説明する。すなわち、本発明の正極を使用したリチウム二次電池は、図1に示すように開口部10aが負極蓋板20で密封されたボタン形の正極ケース10内を微細孔を有するセパレータ30で区画し、区画された正極側空間内に正極集電体40を正極ケース10側に配置した正極50が収納される一方、負極側空間内に負極集電体60を負極蓋板20側に配置した負極70が収納されたものである。

【0022】前記負極70に使用される負極材料としては、例えばリチウムまたはリチウムを吸蔵、放出可能なリチウム合金が用いられる。この場合、リチウム合金としては、リチウムを含むIIa、IIb、IIIa、IVa、Va族の金属またはその2種以上の合金が使用可能であるが、特にリチウムを含むAl、In、Sn、Pb、Bi、Cd、Znまたはこれらの2種以上の合金が好ましい。前記セパレータ30としては、多孔質で電解液を通したり含んだりすることのできる、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンやポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布、織布および編布などを使用することができる。なお、符号80は、正極ケース10の内周面に周設されて負極蓋板20を絶縁支持するポリエチレン製の絶縁パッキンである。

【0023】

【作用】本発明においては、分散媒として五酸化バナジウムのアルコール溶液を用いる。また、正極活物質、導電剤、およびバインダーからなるスラリーをキャストした後乾燥することにより、薄型大面積の正極を作製することができる。そのため、内部抵抗の低下を図ることができ、粉末圧粉極板以上の容量およびサイクル安定性を得ることができる。また、乾燥時に多孔化させることにより、電解液の浸透が容易になり、利用率および出力の向上を図ることもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

モル比で五酸化バナジウム粉末：イソブチルアルコール：ベンジルアルコール=1：40：4となるようにし

てこれらの物質を混合し、110℃で4時間還流して五酸化バナジウムのアルコール溶液を作製した。別に、ポリビニルブチラール〔電気化学工業(株)製、デンカブチラール#3000-K〕5.0gとイソブチルアルコール40.0gを混合し、110℃で1時間還流してポリビニルブチラール溶液を作製した。

【0025】次に、導電剤としてアセチレンブラック〔イビデン(株)製、50%プレス〕を4.0g、分散剤としてサンノアコ(株)製、SNデイスパーサント415を0.45g、可塑剤としてフタル酸ジ-n-ブチルを6.8g、前記で作製した五酸化バナジウムのアルコール溶液110g、ポリビニルブチラール溶液45gをミキサーに入れ、2,000rpm、80℃で15分間混合し、超音波洗浄器〔井内(株)製〕にて10分間超音波分散させた。その後、正極活物質として五酸化バナジウム粉末50gを添加し、再び10分間超音波分散させた。さらに、ミキサーで2,000rpm、15分間混合粉碎したのち、ボールミルで24時間混合し、スラリーを得た。このスラリーの粘度は15~35ポイズであった。

【0026】ドクターブレード装置〔津川精機(株)製、DP-150〕を用いて、このスラリーをSUSホイル上にキャストしてシートを成形した。このとき第1ギャップの高さは1,000 $\mu$ m、第2ギャップの高さは800 $\mu$ mとした。このシートを80℃、2時間、真空乾燥を行った。乾燥後のシートの厚みは100~200 $\mu$ mであった。

【0027】乾燥後のシートを40mm<sup>2</sup>に切出し正極とし、対極にLiを用い、プロピレンカーボネートとジ

メトキシエタンを溶媒としLiClO<sub>4</sub>を1モル/リットルで溶解したものを電解液として使用し、電池を組み立てて充放電サイクルテストを行った。充電終始電位は+3.6V、放電終止電位は+2.0Vで、DODは100%、充放電電流密度は1.5mA/cm<sup>2</sup>で行った。結果を図2に示す。図2から明らかなように、放電容量が大きく、サイクル安定性の優れた正極が得られた。

#### 【0028】比較例1

五酸化バナジウムのアルコール溶液をイソブチルアルコールに代えた以外は実施例1と同様にして正極を作製し、充放電サイクルテストを行った。結果を図2に併せて示す。図2からも明らかなように、放電容量が小さく、サイクル安定性の悪い正極しか得られなかった。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、薄型大面積の正極が作製でき、内部抵抗の低下を図ることができ、容量およびサイクル安定性に優れた正極が得られ、かつ多孔化した正極が得られるため電解液の浸透が容易になり利用率、出力の向上をはかることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

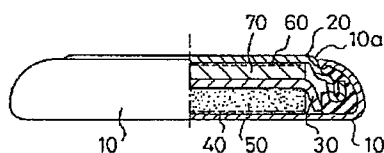
【図1】本発明のリチウム二次電池用正極を使用したリチウム二次電池の一部断面図を含む正面図である。

【図2】実施例1および比較例1で得られた正極の放電容量とサイクル数の関係を示すグラフである。

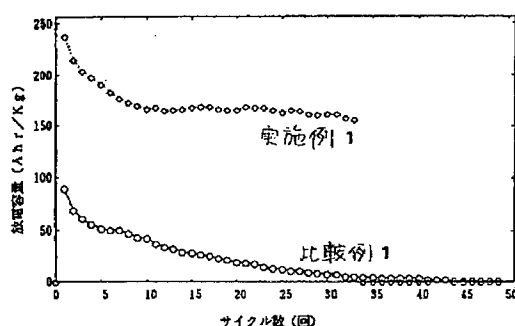
#### 【符号の説明】

30 セパレータ  
50 正極  
70 負極

【図1】



【図2】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成3年9月2日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明においては、正極活物質、導電剤、バインダーおよび必要により他の添加剤を分散させるにあたって、五酸化バナジウムのアルコール溶液を分散媒として用いることが必要である。これは、バインダーであるポリビニルブチラール中にアセチレンブラックを核として五酸化バナジウムアルコール溶液中の五酸化バナ

ジウム超微粒子が分散し、リチウムイオンの拡散が容易 になるためであると考えられる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 宮下 公一  
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 佐藤 健児  
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内